

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

**0 155 586  
A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 85102446.3

51 Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 07 C 79/10**  
**C 07 C 76/02**

22 Anmeldetag: 05.03.85

30 Priorität: 16.03.84 DE 3409719

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
25.09.85 Patentblatt 85/39

64 Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE FR GB IT NL

71 Anmelder: **BAYER AG**  
Konzernverwaltung RP Patentabteilung  
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

72 Erfinder: Gerken, Rudolf, Dr.  
Rath Strasse 79  
D-4150 Krefeld 1(DE)

72 Erfinder: Lallach, Günther, Dr.  
Bodelschwinghstrasse 23  
D-4150 Krefeld 1(DE)

72 Erfinder: Becher, Dieter, Dr.  
Moltkestrasse 8  
D-4047 Dormagen(DE)

72 Erfinder: Witt, Harro, Dr.  
Möhlenberg 2  
D-2224 Kuden(DE)

54 Verfahren zur Herstellung von Dinitrotoluol.

57 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Dinitrotoluol durch zweistufige Umsetzung von Toluol mit Salpetersäure in Gegenwart von Schwefelsäure, wobei in der ersten Stufe Toluol zu Mononitrotoluol nitriert wird unter Verwendung der Absäure aus der zweiten Stufe, in der das Mononitrotoluol zu Dinitrotoluol nitriert wird unter Verwendung der im Vakuum aufkonzentrierten Säure aus der ersten Stufe.

EP 0 155 586 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT  
Konzernverwaltung RP  
Patentabteilung

5090 Leverkusen, Bayerwerk  
St/ABc

### Verfahren zur Herstellung von Dinitrotoluol

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Dinitrotoluol durch zweistufige Umsetzung von Toluol mit Salpetersäure in Gegenwart von Schwefelsäure, wobei in der ersten Stufe Toluol zu Mononitrotoluol nitriert wird unter Verwendung der Absäure aus der zweiten Stufe, in der das Mononitrotoluol zu Dinitrotoluol nitriert wird unter Verwendung der im Vakuum aufkonzentrierten Absäure aus der ersten Stufe.

Die Entsorgung oder Wiederverwendung von bei der Herstellung von Dinitrotoluol anfallender gebrauchter Schwefelsäure stellt insofern ein Problem dar, als die Schwefelsäure einen wesentlichen Anteil der Herstellkosten verursacht. Das führte einerseits zu Versuchen, den Einsatz von Schwefelsäure überhaupt zu vermeiden (Kirk-Othmer, Encycl. Chem. Techn. 3. Aufl., 1981, Bd. 15, S. 928-929), andererseits zu Bemühungen, die Schwefelsäure durch mehr oder weniger aufwendige Reinigungsverfahren (US-PS 4 257 986) für den Einsatz in der Düngemittelindustrie oder für die Rezirkulierung nach vorheriger Eindampfung brauchbar zu machen.

Le A 22 731-Ausland

Das am meisten verbreitete Verfahren zur Eindampfung von gebrauchter Schwefelsäure ist das Pauling-Verfahren (Bodenbrenner, von Plessen, Vollmüller, Dechema-Monogr. 86 (1980), 197), bei dem eine relativ reine 96 %ige Schwefelsäure zurückgewonnen werden kann.

Die Nachteile dieses Verfahrens liegen in den hohen spezifischen Investitions- und Betriebskosten; durch oxidative Zerstörung eines Teils der organischen Verbindungen entstehen außerdem  $\text{SO}_2$  und  $\text{NO}_x$ -Verbindungen und -Gase.

Eine weitgehende Entfernung bzw. Rückgewinnung der organischen Verbindungen aus der schwefelsäurehaltigen Absäure kann gemäß der US-PS 3 856 673 durch Strippen mit Wasserdampf bei Temperaturen von 130°C bis 230°C erfolgen.

Die an sich bekannten Verfahren zur Vakuum eindampfung von Schwefelsäure (Winnacker . Kuchler, Chem. Technol., Bd. 2, Anorg. Technol. I, 4. Aufl., 1982, S. 70 - 72) zeigen bei der Eindampfung von unbehandelter gebrauchter Schwefelsäure (im folgenden als "Absäure" bezeichnet) aus der Dinitrotoluol-Herstellung eine Reihe von Problemen, die ihre Anwendung verhinderten. Die Absäuren enthalten bei optimaler Führung des Toluolnitrierungsprozesses neben Wasser und Metallsulfaten vor allem Nitrosylschwefelsäure, Dinitrotoluole (DNT), Mononitrotoluole (MNT) und Salpetersäure.

DNT und MNT sind wasserdampf flüchtig und werden zusammen mit dem Wasser weitgehend ausgedampft. Bei den unter

Vakuum notwendigen tiefen Kondensationstemperaturen kristallisiert DNT aus und führt zu Verstopfungen im Kondensationssystem. Die direkte Brüdenkondensation in Einspritzkondensatoren mit frischem Kühlwasser ist  
5 nicht wirtschaftlich durchführbar, weil dabei zu große Mengen belasteten Abwassers anfallen und das in der Absäure enthaltene MNT und DNT verloren geht. Wird aber ein indirekt gekühlter Kreislauf aus Brüdenkondensat aufrechterhalten, so treten durch festes DNT ähnliche  
10 Probleme auf wie bei der Brüdenkondensation an gekühlten Wärmetauscherflächen.

Die Vermeidung dieser Probleme erwies sich als kaum realisierbar. Die extraktive Entfernung der Organika vor der Eindampfung der Säure führt zu völlig unbefriedigenden  
15 Ergebnissen. Durch aufwendiges Strippen mit Dampf kann zwar der überwiegende Teil der organischen Verbindungen entfernt werden, doch verbleiben insbesondere erhebliche Mengen 2,4-Dinitrotoluol in der Absäure.

Das Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, die Rezirkulierung der bei der Herstellung von Nitrotoluolen anfallenden gebrauchten Schwefelsäure nach einem neuen  
20 Verfahren durchzuführen, daß gegenüber den bekannten Verfahren zu einer ökonomischen und ökologischen Verbesserung führt. Ein weiteres Ziel ist es, die organischen Verbindungen dabei weitestgehend in den Nitrierungsprozeß zurückzuführen und damit die Wirtschaftlichkeit der Herstellung von Dinitrotoluolen (DNT) weiter zu verbessern.  
25

Überraschend wurde nun gefunden, daß alle beschriebenen Probleme vermieden werden können, wenn in die überhitzten Brüden MNT eingesprüht wird, bevor diese in den indirekt gekühlten Brüdenkondensator gelangen. Erfindungsgemäß  
5 wird auf eine Entfernung der organischen Verbindungen vor der Eindampfung der Absäure verzichtet, wodurch das in die Brüden eingespritzte MNT dabei relativ stark mit Toluol oder DNT verunreinigt sein kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein  
10 Verfahren zur Herstellung von Dinitrotoluol durch zweistufige Umsetzung von Toluol mit Salpetersäure in Gegenwart von Schwefelsäure, wobei in der ersten Stufe Toluol zu Mononitrotoluol nitriert wird unter Verwendung  
15 von Absäure aus der zweiten Stufe, in der das Mononitrotoluol zu Dinitrotoluol nitriert wird unter Verwendung von aufkonzentrierter Absäure aus der ersten Stufe, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Absäure in indirekt beheizten Eindampfern unter Vakuum aufkonzentriert wird und Mononitrotoluol in die über-  
20 hitzten Brüden des Eindampfers gegeben wird.

Besonders vorteilhaft wird das Mononitrotoluol in Form von mononitrotoluolhaltigen Gemischen, bevorzugt als Teil der organischen Phase, die nach der Toluolmononitrierung abgetrennt wird, zugegeben.

25 Die Zugabe kann auch in die Absäure selbst erfolgen, jedoch ist aus energetischen Gründen das Einsprühen in

die überhitzten Brüden vorzuziehen. Vorteilhaft wird gleichzeitig Wasser oder bevorzugt ein Teil der wäßrigen Phase des Brüdenkondensates in die Brüden eingedüst, damit die Brüden als Sattdampf in den Kondensator gelangen. Dies erlaubt, die Kühlflächen relativ klein zu halten.

Die anfallende Absäure hat im allgemeinen eine  $H_2SO_4$ -Konzentration von 65 bis 83 % und weist darüber hinaus vor allem Toluol, MNT, DNT und  $NO_x$  auf.

- 10 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Absäure auf einen Schwefelsäuregehalt von 88 bis 94 %  $H_2SO_4$  eingedampft und bei der Dinitrotoluolherstellung und danach bei der Mononitrotoluolherstellung eingesetzt.
- 15 Die Eindampfung der Absäure geschieht erfindungsgemäß in Horizontal-, Fallfilm- oder Umlaufverdampfern.

- Im Gegensatz zu den mit Erdgas oder Heizöl befeuerten Pauling-Kesseln kann bei den bevorzugten Eindampfverfahren Dampf als Energieträger verwendet werden. Durch
- 20 Wärmetausch zwischen eingespeister Absäure und aufkonzentrierter Säure kann der Energieverbrauch gegenüber dem Pauling-Verfahren insgesamt auf ca. 60 % gesenkt werden.

Es ist als vorteilhaft anzusehen, den Eindampfprozeß in mehrere Stufen zu zerlegen, die jeweils bei optimalen Bedingungen betrieben werden können. Bis zu Konzentrationen von 94 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bietet daher der Horizontalverdampfer Vorteile. Die wäßrige Phase des Brüdenkondensats enthält nur sehr geringe Mengen Schwefelsäure.

Durch ein Optimieren der Produktströme können weitere energetische Vorteile erzielt werden. So ist es besonders vorteilhaft, einen Teil der nach der Dinitrotoluolherstellung abgetrennten Absäure bei der Mononitrotoluolherstellung einzusetzen und danach zusammen mit dem anderen Teil der Absäure aus der Dinitrotoluolherstellung auf einen Schwefelsäuregehalt von 88 bis 94 % einzudampfen.

Eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die 88 bis 94 %ige Schwefelsäure bei der Dinitrotoluolherstellung zusammen mit 98 bis 100 %iger  $\text{HNO}_3$  und anschließend bei der Mononitrotoluolherstellung zusammen mit 63 bis 70 %iger  $\text{HNO}_3$  eingesetzt wird.

Die erfindungsgemäß eingedampfte Säure kann schließlich noch einer Hochkonzentrierung unterzogen werden. Dieser Prozeß kann in Umlaufverdampfern, Pauling-Kesseln oder nach dem BAYER-Bertrams-Verfahren (DE-OS 3 018 665) erfolgen.

Eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht also darin, daß die Absäure auf einen Schwefel-

säuregehalt von 88 bis 94 % eingedampft wird und anschließend in einer Hochkonzentrierungsstufe auf 94 bis 97 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eingedampft wird, bevor sie wieder bei der Dinitrotoluolherstellung eingesetzt wird.

- 5 Erfindungsgemäß wird die gesamte bei der Absäureeindampfung anfallende organische Phase in den Nitrierungsprozeß zurückgeführt, wodurch die DNT-Ausbeute merklich erhöht wird. Der Verbund von Schwefelsäureeindampfung und DNT-Herstellung stellt demzufolge einen wesentlichen Vorteil der Erfindung dar.

Zur Entfernung von  $\text{NO}_x$  kann die Absäure vor der Eindampfung mit  $\text{SO}_2$ , Amidosulfonsäure, Harnstoff oder Ammoniumsulfat behandelt werden. Sie kann aber auch mit Dampf gestrippt werden, wobei die Nitrose nach Kondensation des Wasserdampfes und der Wasserdampf-flüchtigen Verbindungen in Natronlauge unter Bildung von Natriumnitrit absorbiert und einer Weiterverwendung zugeführt werden kann. Alternativ können die nitrosen Gase in einer reduzierenden Flamme zerstört werden.

- 20 Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird anhand von Fig. 1 ausführlicher dargestellt. Die Konzentrationsangaben sind dabei nur beispielhaft zu sehen, sie stellen keine Einschränkung der Erfindung auf die genannten Werte dar. Vielmehr ist die Erfindung in einem breiteren Rahmen anwendbar.



Im folgenden wird die Herstellung von Dinitrotoluol (DNT) unter Einsatz von 88-94 %iger Schwefelsäure und 99 %iger Salpetersäure und die Eindampfung der Absäure von 70-82 % auf eine Schwefelsäurekonzentration von 88-94 % in einem  
5 Horizontalverdampfer dargestellt.

Toluol (20) wird in die Extraktionskolonne (5) eingespeist, in der MNT und DNT aus dem Abwasser (21) extrahiert werden. Das aus der Kolonne (5) austretende MNT- und DNT-haltige Toluol (23) wird in die Mononitrierung (1) eingespeist. Gleichzeitig werden die  
10 einen Schwefelsäuregehalt von 80-86 % aufweisende Absäure (24), die im Separator (4) vom DNT abgetrennt wurde, und Salpetersäure (25) in die Mononitrierung (1) eingespeist. Das aus der Mononitrierung ausgespeiste  
15 Gemisch (26) wird im Separator (2) getrennt. Die 70 - 82 %ige Absäure (27) fließt zur Säureeindampfung. Die organische Phase (28), die vorwiegend aus MNT besteht, wird in die Dinitrierung (3) eingespeist, zusammen mit  
20 88 - 94 %iger Schwefelsäure (29) aus der Säureeindampfung und frischer ca. 99 %iger Salpetersäure (30). Das aus der Dinitrierung (3) ausgespeiste Gemisch (31) wird im Separator (4) getrennt. Die Absäure (24) gelangt zur Mononitrierung (1).

Das Roh-DNT (32) wird auf übliche Weise säurefrei ge-  
25 waschen. Das dabei anfallende DNT- und MNT-haltige Wasser (33) wird zusammen mit der wäßrigen Phase des Brüdenkondensats aus der Absäureeindampfung (34) der Extraktionskolonne (5) zugeführt und durch Extraktion mit

Toluol (20) von Nitroverbindungen befreit, bevor es als organisch belastetes Abwasser (22) einer Abwasserbehandlung zugeführt wird.

Die 70 - 82 %ige Absäure (27) aus der Mononitrierung (1),  
5 die im Separator (2) vom MNT (28) abgetrennt wurde, wird im Wärmetauscher (6) im Gegenstrom durch die aus dem Horizontalverdampfer (7) ausgespeiste 88 - 94 %ige Schwefelsäure (35) auf 100-130°C aufgeheizt (36) und in den Verdampfer (7), gegebenenfalls über einen vorgeschalteten  
10 Flashverdampfer, eingespeist.

Der Wärmetauscher des Horizontalverdampfers (7) besteht aus einem Bündel Tantalrohre, das mit Dampf (37) von 170 bis 210°C, vorzugsweise 170 - 195°C, beheizt wird. Das Kondensat (38) kann vorteilhaft bei der Dampferzeugung  
15 eingesetzt werden.

Die Verdampfung erfolgt bei einem Druck von 20 bis 150 mbar, vorzugsweise 40 - 100 mbar. Die mit 170 bis 195°C, vorzugsweise 170-185°C, aus dem Verdampfer (7) ausgespeiste 88 - 94 %ige Schwefelsäure (35) wird im Wärmetauscher (6) auf ca. 60°C gekühlt. Vor der Einspeisung  
20 der Säure (27) in die Dinitrierung (3) empfiehlt sich eine weitere Kühlung mit Wasser auf ca. 40°C.

Die überhitzten Brüden werden durch Einspritzen von Wasser oder bevorzugt eines Teils (39) der wäßrigen Phase  
25 (40) des Brüdenkondensats auf Sattdampftemperatur gekühlt. Um die Erstarrung organischer Verbindungen im

Brüdenleitungs- und in dem mit Wasser (42) gekühlten Kondensationssystem (8) zu vermeiden, wird MNT (43), bevorzugt die organische Phase (28) aus der Mononitrierung (1), separat oder zusammen mit der wäßrigen Phase in die über-

5 hitzten Brüden eingespeist. Die erforderliche MNT-Menge ist um so größer, je geringer die Kondensationstemperatur und je kleiner das MNT zu DNT-Verhältnis in den Brüden ist.

Das Verhältnis von MNT zu DNT in der organischen Phase

10 des Brüdenkondensates soll erfindungsgemäß mindestens 2:1 betragen und in jedem Fall kleiner als 10:1 sein. Bevorzugt wird ein Verhältnis von 4:1 bis 7:1. In der Praxis wird das MNT oder MNT-haltige Gemisch in solchen Mengen zugegeben, daß die Abscheidung fester Dinitro-

15 toluole in der Anlage mit Sicherheit vermieden wird.

Das Brüdenkondensat (44) fließt in eine Vorlage (9) ab, aus der die organische Phase (45) mittels Pumpe (11) abgezogen und zur Nitrierung gefördert wird und die wäßrige Phase (40) mittels Pumpe (10) abgezogen und zur Abwasser-

20 extraktion (5) gefördert wird. Die organische Phase des Brüdenkondensats (45) wird vorzugsweise unmittelbar nach der Mononitrierung (1) in das Nitrierungssystem eingespeist. Die nichtkondensierbaren Anteile (46) der Brüden (41) werden nach der Brüdenkondensation zur Vakuum-

25 pumpe abgezogen. Als Vakuumpumpe wird eine Flüssigkeitsringpumpe bevorzugt, die mit Wasser oder Schwefelsäure, bevorzugt der eingedampften Schwefelsäure vor deren Rückführung zur Dinitrierung (3), als Sperrflüssigkeit betrieben wird.

In einer anderen Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Teilstrom der hierbei 83 - 86 %igen Schwefelsäure (24) direkt zum Wärmetauscher (6) geleitet und nur soviel Schwefelsäure zur Mononitrierung  
5 (1) geleitet, daß die aus dieser Stufe über Separator (2) ausgespeiste Schwefelsäure (27) eine Konzentration zwischen 70 und 80 %  $H_2SO_4$  hat. Durch Vermischen der beiden Teilströme ergibt sich wieder eine Konzentration von ca. 78-82 %  $H_2SO_4$  bei Eintritt in den Absäureeindampfer  
10 (7).

Eine bevorzugte Ausführung besteht darin, daß die gesamte 83-86 %ige Absäure (24) der Dinitrierung (3) in die Mononitrierung (1) eingeleitet wird und statt ca. 99 %iger Salpetersäure (25) eine 64-70 %ige Salpetersäure für  
15 die Mononitrierung eingesetzt wird.

Eine weitere Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die ca. 90 - 94 %ige Schwefelsäure (29) in einer Hochkonzentrierungsstufe auf 94 - 97 %  $H_2SO_4$  eingedampft wird und die hochkonzentrierte Säure bei der  
20 Dinitrierung (3) eingesetzt wird. Zur Vermeidung von Verstopfungen durch die geringen Mengen Dinitrotoluol, die bei der Hochkonzentrierung verdampfen, kann in das Brückenkondensationssystem der Hochkonzentrierung ebenfalls, gegebenenfalls periodisch, MNT eingespritzt werden.  
25 den.

Alternativ zum beschriebenen Horizontalverdampfer für die Absäureeindampfung auf ca. 88 - 94 %  $H_2SO_4$  können andere Unterdruckverdampfer eingesetzt werden.

Bei größeren Anlagen kann es vorteilhaft sein, die Eindampfung der Absäure auf 88 - 94 %  $H_2SO_4$  in mehreren hintereinandergeschalteten Verdampfern durchzuführen, die bei verschiedenem Unterdruck betrieben werden.

Metallsalze, die mit der Salpetersäure oder durch Korrosion in die Schwefelsäure gelangen, können bei längerem Betrieb des Säurekreislaufs aus der konzentrierten Säure beim Abkühlen im Wärmetauscher (6) auskristallisieren und müssen durch periodisches Spülen mit Wasser oder verdünnter Säure entfernt werden.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens sollen durch folgende Beispiele demonstriert werden, ohne daß dadurch eine Einschränkung des Umfanges der Erfindung geschieht. Die Eindampfung der Absäure erfolgte entsprechend Fig. 1, auf die bei den Beispielen Bezug genommen wird.

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

Die Absäure (27) aus der Mononitrierung (1) hatte folgende Zusammensetzung:

	76,0 % $H_2SO_4$
5	1,5 % Nitrosylschwefelsäure
	0,4 % DNT
	0,15 % MNT
	0,03 % $HNO_3$

3,4 t/h dieser Absäure wurden im Wärmetauscher (6), zwei  
10 hintereinandergeschalteten Röhrenwärmetauschern aus Glas,  
auf 100°C vorgewärmt und in den Horizontalverdampfer (7)  
eingespeist. Das Tantalrohrbündel des Verdampfers wurde  
mit Sattedampf (37) von 195°C beheizt. Der Dampfverbrauch  
15 betrug 1,2 t/h. Die Wasserverdampfung aus der Absäure  
erfolgte bei einem Druck von 45 mbar. Es wurde 2,777 t/h  
konzentrierte Säure (35) mit 182°C ausgespeist, die im  
Wärmetauscher auf 40°C gekühlt wurden, bevor sie in die  
Dinitrierungsstufe (2) eingespeist wurden. Die konzen-  
trierte Säure (35) hatte folgende Zusammensetzung:

20	92,0 % $H_2SO_4$
	1,4 % Nitrosylschwefelsäure
	0,007 % DNT

MNT und  $HNO_3$  waren nicht nachweisbar.

Die überhitzten Brüden (41) wurden durch Eindüsen von  
25 100 l/h der wäßrigen Phase des Brüdenkondensats (40) auf

ca. 40°C abgekühlt, bevor sie in den Brüdenkondensator (8), einen wassergekühlten Rohrbündelwärmetauscher, gelangten. Das Brüdenkondensat (44) floß mit einer Temperatur von 25 bis 30°C in die Vorlage (9) ab. Der Unterdruck von 45 mbar wurde mittels einer Wasserringpumpe aufrecht erhalten, mit der die nichtkondensierbaren Gase (46) abgezogen und einer Natronlaugewäsche zwecks Entfernung der nitrosen Gase zugeführt wurden.

Unmittelbar nach Inbetriebnahme der Absäureeindampfung bildeten sich Beläge von festem DNT auf den Wandungen der gläsernen Brüdenleitung vom Verdampfer (7) zum Kondensator (8). Nach etwa 5 h kam die Verdampfung zum Erliegen, weil die Rohre des Brüdenkondensators (8) im oberen Bereich weitgehend durch festes DNT blockiert waren, so daß der erforderliche Unterdruck im Verdampfer nicht mehr aufrecht erhalten werden konnte. Auch die Brüdenkondensatleitung vom Kondensator (8) zur Vorlage (9) war an mehreren Stellen weitgehend durch festes DNT blockiert.

## 20 Beispiel 2

Die Verdampfung erfolgte analog zu Beispiel 1, jedoch wurde mit dem wäßrigen Brüdenkondensat (40) 55 kg/h Roh-MNT (28) in die überhitzten Brüden eingedüst. Dadurch wurde die Abscheidung von festem DNT im Brüdenkondensationssystem vermieden. Die aus der Vorlage (9)

abgezogene organische Phase des Brüdenkondensats (44) war flüssig. Sie enthielt die 4,3-fache Menge MNT, bezogen auf DNT. Sie wurde zusammen mit dem Auslauf (26) der Mononitrierung (1) in den Separator (2) eingespeist.

5 Beispiel 3

- Im Horizontalverdampfer (7) wurden 3 t/h Absäure (entsprechend Beispiel 1) bei einem Druck von 100 mbar auf 89,0 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eingedampft. Die Wasserverdampfung betrug 422 kg/h. Die ausgespeiste Säure enthielt noch 0,02 % DNT.
- 10 Bei Temperaturen von 45°C am Kondensatoreintritt und 30°C am Kondensatoraustritt genügte die Zugabe von 30 kg/h Roh-MNT (28) zur eingespeisten Absäure, um die Abscheidung festen DNTs im Brüdenkondensationssystem zu vermeiden. In der organischen Phase des Brüdenkondensats (44) lag
- 15 das MNT:DNT-Verhältnis bei 2,8:1.



Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Dinitrotoluol durch  
zweistufige Umsetzung von Toluol mit Salpetersäure  
in Gegenwart von Schwefelsäure, wobei in der ersten  
5 Stufe Toluol zu Mononitrotoluol nitriert wird unter  
Verwendung von Absäure aus der zweiten Stufe, in  
der das Mononitrotoluol zu Dinitrotoluol nitriert  
wird unter Verwendung von aufkonzentrierter Absäure  
aus der ersten Stufe, dadurch gekennzeichnet, daß  
10 die Absäure in indirekt beheizten Eindampfern un-  
ter Vakuum aufkonzentriert wird und Mononitrotoluol  
in die überhitzten Brüden des Eindampfers gegeben  
wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
15 daß das Mononitrotoluol in Form von mononitrotoluol-  
haltigen Gemischen, bevorzugt als Teil der orga-  
nischen Phase, die nach der Toluolmononitrierung ab-  
getrennt wird, zugegeben wird.
3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, da-  
20 durch gekennzeichnet, daß in der organischen Phase  
des Kondensats der Brüden ein Verhältnis von Mono-  
nitrotoluol zu Dinitrotoluol von 2:1 bis 10:1, vor-  
zugsweise 4:1 bis 7:1, vorliegt.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch  
25 gekennzeichnet, daß Wasser oder bevorzugt ein Teil  
der wäßrigen Phase des Brüdenkondensates in die über-  
hitzten Brüden zugegüst wird.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Absäure auf einen Schwefelsäuregehalt von 88 bis 94 %  $H_2SO_4$  eingedampft und bei der Dinitrotoluolherstellung und danach bei der Mononitrotoluolherstellung eingesetzt wird.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Eindampfung der Absäure in Horizontalverdampfern erfolgt.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Eindampfung der Absäure in Fallfilm- oder Umlaufverdampfern erfolgt.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil der nach der Dinitrotoluolherstellung abgetrennten Absäure bei der Mononitrotoluolherstellung eingesetzt wird und danach zusammen mit dem anderen Teil der Absäure aus der Dinitrotoluolherstellung auf einem Schwefelsäuregehalt von 88 bis 94 % eingedampft wird.
9. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die 88 bis 94 %ige Schwefelsäure bei der Dinitrotoluolherstellung zusammen mit 98 bis 100 %iger  $HNO_3$  und anschließend bei der Mononitrotoluolherstellung zusammen mit 63 bis 70 %iger  $HNO_3$  eingesetzt wird.

10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Absäure auf einen Schwefelsäuregehalt von 88 bis 94 % eingedampft wird und anschließend in einer Hochkonzentrierungsstufe auf 94 bis 97 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eingedampft wird, bevor sie wieder bei der Dinitrotoluolherstellung eingesetzt wird.

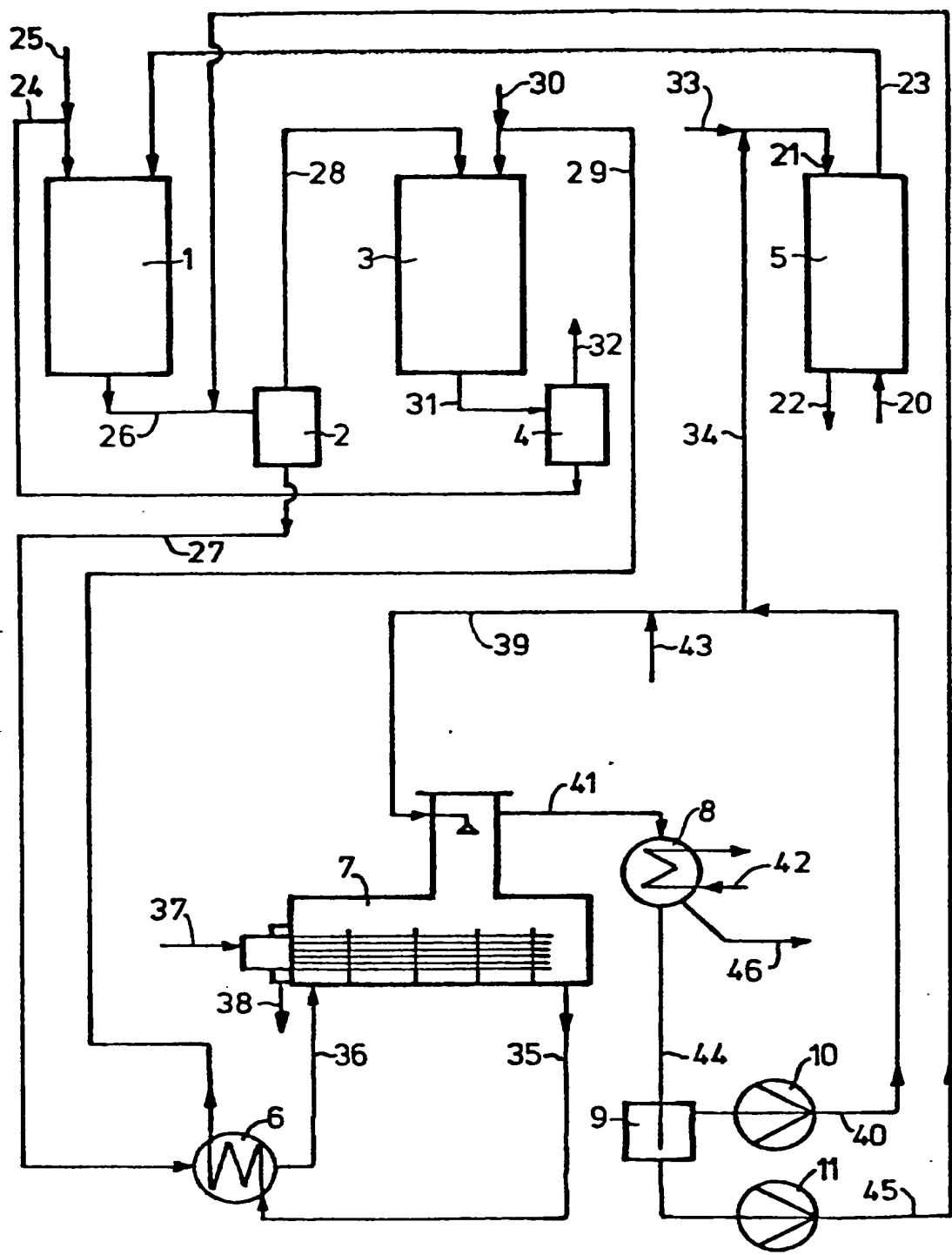


FIG. 1



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0155586

Nummer der Anmeldung

EP 85 10 2446

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	EP-A-0 066 202 (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS) * Seite 8, Zeile 16 - Seite 11, Zeile 11 *	1-10	C 07 C 79/10 C 07 C 76/02
A	EP-A-0 022 181 (BAYER & BERTRAMS) * Seite 13, Zeile 10 - Seite 18, Zeile 10 *  -----	1-10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 07 C 76/00 C 07 C 79/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 29-05-1985	Prüfer WRIGHT M.W.
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			